

## Cukortetrazoliumszármazékok és cukorformazánok polarográfiás vizsgálata

JÁMBOR BÉLA és MESTER LÁSZLÓ

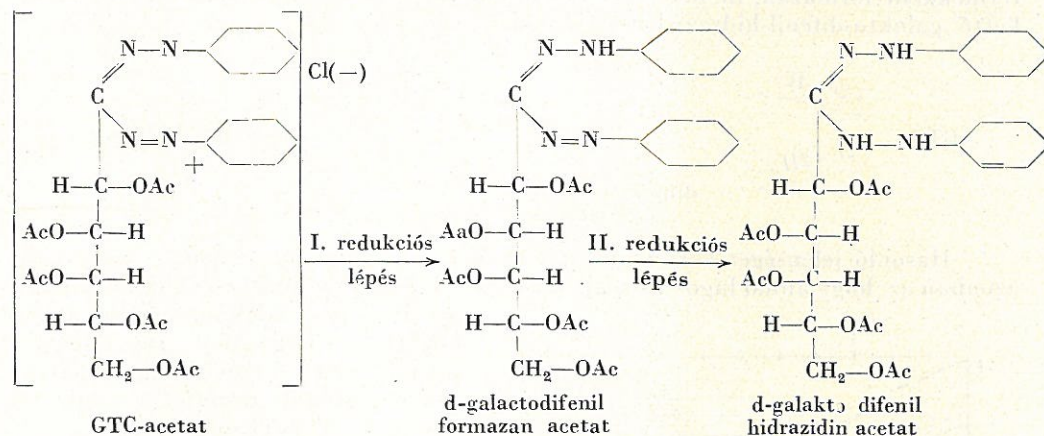
Eötvös Loránd Tudományegyetem Növényélettani Intézet, Budapest  
és Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Intézet, Budapest

Előző közleményünkben [2] beszámoltunk arról, hogy a redoxindikátorként használt tri-feniltetrazoliumklorid (TTC) redukciójának mechanizmusát polarográfiás módszerrel vizsgáltuk és sikerült az indikátor különleges viselkedésének magyarázatát megtalálnunk.

Zemplén G., Mester L. és Eckhart E. [4] a d-galakto-difenil-formazán oxidációjával a TTC olyan származékát állították elő, melyben a TTC C-fenilgyöke helyére galaktóz épül be a molekulába. Az így nyert galakto-difenil-tetrazoliumkloridról feltételezhető, hogy a beépített cukor molekula révén biológiai célokra kedvezőbb tulajdonságú redoxindikátorként alkalmazható, annál is inkább, mert kevésbé toxikus mint a TTC.

A TTC-vel végzett vizsgálataink tapasztalatai alapján ennek az új anyagnak, a galaktodifenil-tetrazoliumkloridnak (GTC) és acetátjának is tanulmányoztuk a redukciós mechanizmusát, hogy gyakorlati alkalmazhatóságára nézve támpontot kapjunk. Vizsgálatainkat a GTC és galakto-difeniltetrazoliumklorid-penta-acetát (GTC-AC) előállítása folyamán kiindulási ill. közbelső terméként használt d-galakto-difenil-formazán (GF) tanulmányozására is kiterjesztettük, mert azt reméltük, hogy ezzel a reakció mechanizmusába mélyebb betekintést nyerünk.

Feltehető, hogy a TTC-hez hasonlóan a redukció a GTC és a GTC-AC esetében is két lépésben játszódik le, az alábbi redukciós folyamatnak megfelelően. [Galakto-difenil-hidrazidin keletkezését galakto-difenil-formazánból kémiai úton katalitikus hidrogénezéssel és kénhidrogénes redukcióval sikerült igazolni (közlés alatt).]



GTC esetében Ac = H

A használt kísérleti eszközök és módszerek leírását előző közleményünk tartalmazza [2].

Feltételezhető volt, hogy a cukorszármazékok redukciós mechanizmusa hasonló a TTC-éhez, tehát az I. és II. lépés *elektronszámváltozása, a kapott polarográfiás lépcsők jellege, stb. azonos*. A GTC-vel kapcsolatban végzett ilyen irányú vizsgálataink ezt a feltételezést mindenben igazolták. E kísérletekre itt nem térünk ki, minthogy azok a TTC-vel kapcsolatban leírt kísérletekkel teljesen analóg módon történtek.

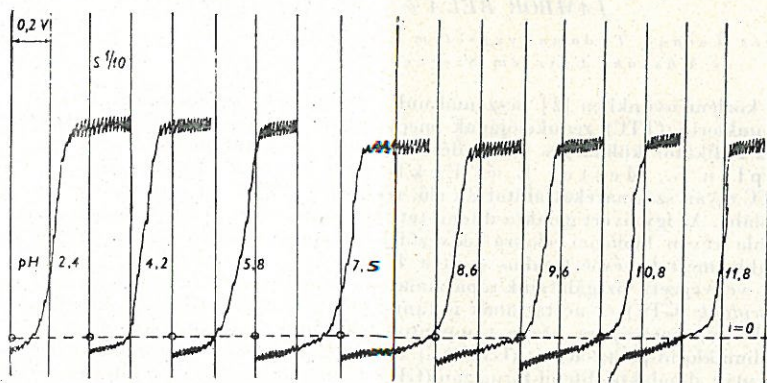
Lényeges különbség észlelhető azonban a két redukciós lépés *potenciálértékei és azok pH-függése* tekintetében, ami a cukornak a molekulába való bevitelére vezethető vissza. Végül pedig a cukorformazánok nagyobb oldhatósága miatt elmarad a TTC-nél ezzel kapcsolatban leírt anomália és ez a galaktóz-származékok redoxindikátorként való felhasználását is befolyásolja.



## Kísérleti rész

## Galaktodifeniltetrazoliumklorid (GTC)

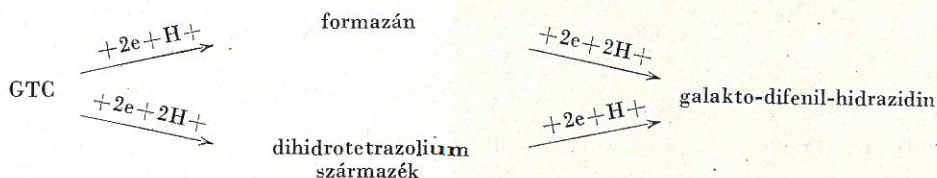
A különböző  $pH$  mellett felvett polarogramokat az 1. ábra mutatja. Ebből látható, hogy a 4-elektronos lépcső az egész vizsgált  $pH$ -tartományban nem válik szét, csak meredeksége változik némileg. Ez arra mutat, hogy az I. és II. redukciós



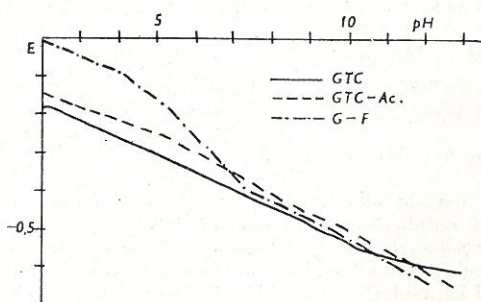
1. ábra

$2 \cdot 10^{-4}$  M GTC, különböző  $pH$ -értékek mellett felvéve

lépésben résztvevő atomcsoportok redukciója parallel játszódik le. Ezáltal közbenső terméként formazán, ill. dihidrotetrazolium-származék keletkezik és végül mindkettő galakto-difenil-hidrazidinné alakul.



Hasonló jelenséget észleltünk a TTC-nél is savanyú közegben. A különbség azonban az, hogy annál lúgos közegben az I. és II. lépés lépcsője szétválik, minthogy



2. ábra

A vizsgált cukorszármazékok normál-kalomel elektródra vonatkoztatott redoxpotenciálja a  $pH$  függvényében

az I. lépés redoxpotenciálja lúgos közegben nagyjából független a  $pH$ -tól, a II. lépés pedig szabályosan negatívabb irányba tolódik ( $60 \text{ mV}/pH$ ). A GTC-nél viszont az I. lépés redoxpotenciálja végig függ a  $pH$ -tól és így a lépés lépcsője végig együtt marad a II. lépésével.

Minthogy az I. lépés csak egy proton felvételével jár a GTC esetében is, feltehető, hogy itt is felép a TTC-nél észlelt „keresztelés”, vagyis, hogy az I. és II. lépés sorrendje egy bizonyos  $pH$ -nál megcserélődik. Ez azonban az előbbi oknál

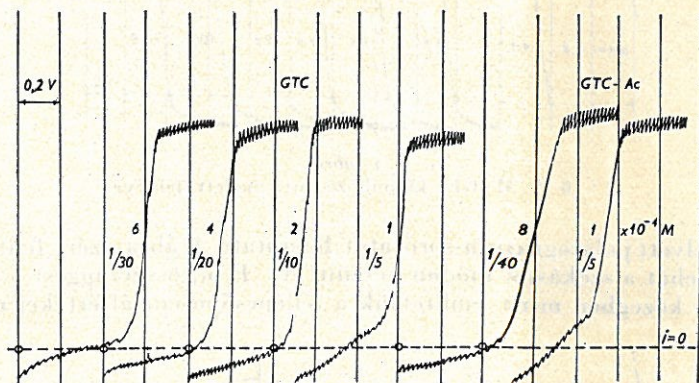


fogva a polarogramokon nem mutatkozik meg. A GTC egyetlen (4-elektro-nos) lépcsőjének redoxpotenciál- $pH$  függését a GTC-acetát és a galakto-difenil-formazán hasonló görbéjével együtt a 2. ábra mu-tatja. Látjuk ebből, hogy a potenciál- $pH$  függvény közelítőleg egyenes a GTC esetében, hajlásszöge kb.  $45 \text{ mV}/pH$ .

A mennyiségi viszonyok pontos megállapítását az alábbi körülmények zavarják.

1. A II. lépés potenciálja bizonyosan más és más lesz attól függően, hogy az anyag az I. lépést már megtette-e, vagy sem; hasonló a helyzet az I. lépést illetően.

2. Savas közegben a kísérletünkben alkalmazott univerzál puffer [1] bórsavja a GTC-molekula hidroxil-csoportjaival reakcióba lép. A bórsav rákapsolódás a molekulára feltehetőleg a redox-potenciál-viszonyokra is befolyással van. Ezirányú és itt nem részletezett kísérleteink szerint 2 körüli  $pH$  mellett a bórsav tartalmú univerzál-puffer használata esetén kb.  $70 \text{ mV}$ -al negatívabb féllépcső potenciált kapunk, mint ugyanolyan  $pH$ -ra beállított acetátpufferral. Ez a különbség a  $pH$  növekedésével egyre csökken és  $pH = 5$  felett már a mérési hibahatáron belül van. Ezért az ennél alacsonyabb  $pH$  értékeket acetát pufferrel biztosítottuk.



3. ábra

A GTC és GTC-Ac polarogrammja  $pH = 10 \cdot 8$  mellett felvéve, a koncentrációk és galvanométer-érzékenységet úgy változtatva, hogy kb. egyenlő magas lépcsőket kapjunk

Minthogy a GTC formazánja relative vízdoldható (kb.  $1 : 10\,000$ ), feltételeztük, hogy magasabb koncentrációban végezve a polarografálást, a lépcsőmagasság végig egyenes arányban lesz a koncentrációval és nem lép fel a TTC-nél észlelt anomália a formazánkiválás miatt. Amint 3. ábránk mutatja, e feltevésünk helyességét a kísérletek igazolták.

### Galakto-difenil-formazán (GF)

A  $GF - E/pH$  függvényének megállapítására felvett polarogramm-sorozaton azt vettük észre, hogy savas közegben a GF bomlik és ez már a polarografáláshoz szükséges 15 perc alatt is olyan mértékű, hogy a görbét teljesen eltorzítja, úgy, hogy annak féllépcsőpotenciál-értékét megbízhatatlanná teszi.

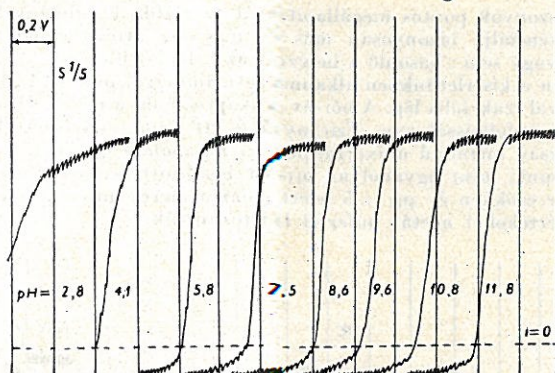
E kérdés közelebbi tanulmányozására polarogramm-sorozatot vettünk fel,  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -os GF-ről, 5% ecetsavval különböző ideig való állás után. A GF-ra jellemző görbe már az ecetsav hozzáadása után rögtön erősen eltorzult, rajta féllépcsőpotenciál meg nem állapítható.

A GF bomlását híg sav, pl. híg sósav hatására már korábban is megfigyeltük és megállapítottuk, hogy az esetben fenilhidrazin hasad le a molekulából [5].

Hogy e zavaró körülményt a lehetőség szerint minimumra csökkentjük, két rendszabályt alkalmaztunk: egyrészt csökkentettük a savanyú pufferral

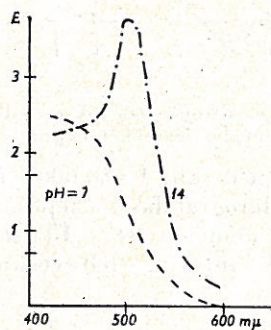


való együttállás idejét úgy, hogy a  $N_2$ -al való átbuborékolás után, tehát közvetlenül a polarografálás előtt adtuk hozzá a GF-hoz a szintén levegőmentes puffert. A bomlási reakció csökkentése céljából másrészt nem a szokásos szobahőfokon, hanem kb.  $+10^\circ$ -on végeztük a polarografálást. Az így készült felvételsorozat azonban ugyanúgy mutatta az említett rendellenességet savas közegben. A külön-

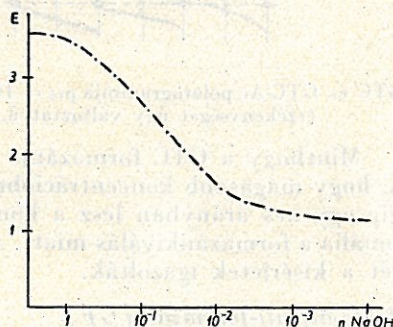


4. ábra  
2 · 10<sup>-4</sup> M GF, különböző pH mellett felvéve

böző  $p_H$ -nál felvett polarogramm-sorozatot bemutató 4. ábra ezért fenti rendszabályok nélkül, tehát a szokásos módon készült. Az  $E/p_H$  összefüggést a 2. ábrán láthatjuk. Savas közegben mint említettük a félépcsőpotenciál értékei megbízhatat-



5. ábra  
10<sup>-4</sup> M GF extinkciója 1 cm-es küvettában, semleges és lúgos közegben, különböző hullámhosszon



6. ábra  
10<sup>-4</sup> M GF extinkciója a pH függvényében, 500 m hullámhosszon mérve

lanok, de még ennek ellenére is kétségtelen az irányzat, mely szerint a GF  $E/p_H$  görbéje a  $p_H$  csökkenésével a GTC-é fölé emelkedik. Ez arra mutat, hogy savas közegben először a II. lépés játszódik le. E feltételezés értelmében viszont erősen lúgos közegben a GF  $E/p_H$  görbéjének a GTC-é alá kellene mennie. Ez nem észlelhető a 2. ábrán, viszont lehetséges, hogy a cukorrész jelenléte miatt a lúgos közeg más módon is befolyásolja a potenciált, amint arra alábbi észleléseink utalnak.

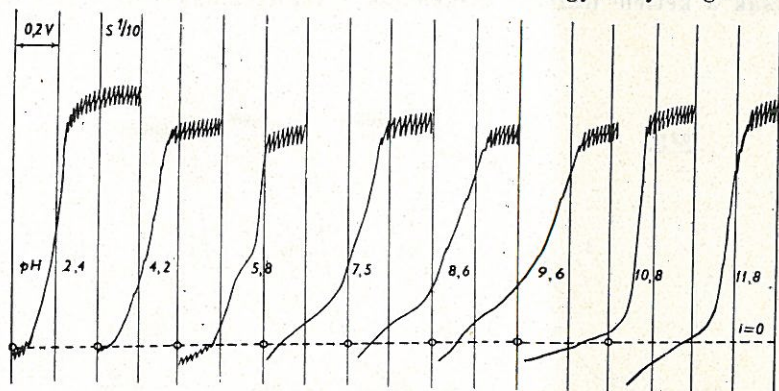
Erősen lúgos közegben a GF színe megváltozik és a polarografálással kapott redoxpotenciál-érték is megbízhatatlan. Desztillált vízben és n-NaOH-ban a GF színgörbéjét az 5. ábra mutatja. Látjuk ebből, hogy lág hatására az elnyelési



maximum a vörös irányba tolódik el. Visszasavanyítva újra az előbbi színgörbét kapjuk, tehát reverzibilis folyamatról van szó. Az extinkciót a lúgosság függvényében mutató 6. ábrából látjuk, hogy ha  $pH = 14$ , a pirosabb, ha  $pH = 11$ , a narancsszínű formával van dolgunk. A két határ közt a piros és sárga GF változó arányú elegye a stabilis. A trifenilformazán ezt a jelenséget nem mutatja.

A színeltolódás feltevésünk szerint azzal áll összefüggésben, hogy lúgos közegben a formazilgyök induktív hatására a cukorrészen átmenetileg enolos vagy endiolos [3, 6] szerkezet alakul ki — valószínűleg konjugált helyzetben — és ez okozza a színmélyülést.

A  $GTC \rightarrow GF$  reakció reverzibilitásának kérdése is eldönthető a GF polarogramjaiból. Ha a reakció reverzibilis volna, akkor ugyanolyan görbéket kellene



7. ábra

$2 \cdot 10^{-4}$  M GTC-Ac, különböző  $pH$  érték mellett felvéve

kapnunk, mint a GTC-nél, csak a görbék fele a galvanométer 0-vonala alatt, fele afelett volna. Látjuk azonban, hogy a vonal alatti rész hiányzik, jeléül annak, hogy a GF oxidációja, tehát a  $GF \rightarrow GTC$  reakció pozitívabb potenciálon történik, mint a  $GTC \rightarrow GF$  redukció. Hogy mekkora ez a potenciál, azt csepegtető Hg-elektroddal nem tudtuk megállapítani, mert a Hg anódikus oldódása pozitív irányban határt szab a tanulmányozható potenciál-tartománynak. Az oxidációs potenciált forgó Pt-katóddal lehetne megállapítani, ez irányú kísérleteket tervbe vettünk. Hogy a TTC-vel szemben a  $GTC \rightarrow$  formazán reakció miatt irreverzibilis, azt eddig még nem sikerült tisztáznunk.

Az irreverzibilitás oka valószínűleg az, hogy a G. T. C. nehezebben vesz fel elektront, mint a T. T. C. Ennek valószínű magyarázata abban keresendő, hogy a G. T. C. esetében alifás helyettesítés, míg a T. T. C. esetében aromás gyök kapcsolódik a tetrazolium-gyűrű szénatomjához. Ez utóbbi esetben fellépő konjugáció megkönnyíti az elektron (ill. proton) felvételt.

#### Galaktodifeniltetrazoliumklorid-acetát (GTC-Ac)

Ennek tanulmányozása azért látszott célszerűnek, mert formazánja oldhatatlanabb lévén, redoxindikátorként éppen emiatt jól használható lehet. Feltehető továbbá, hogy az acetilcsoportoknak a molekulára kapcsolása a redoxviszonyokat is kedvezően befolyásolja.

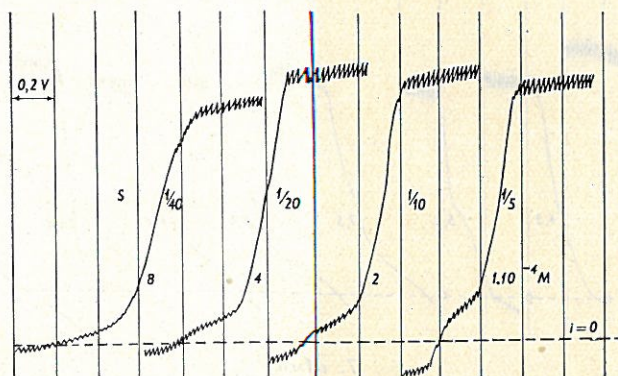
Meg kell azonban állapítani, hogy a GTC-nél említett nehézségek mellé itt egy újabb csatlakozik: az acetilcsoportok lúgos közegben lehasadnak. Ennek következtében a  $pH$ -sorozat (7. ábra) alapján készült  $E/pH$  összefüggés (2. ábra) értékei még megbízhatatlanabbak, mint a GTC esetében. Láthatjuk mindenesetre a 7., ill. a 2. ábrából, hogy az I. és II. lépés itt is végig együtt halad és, hogy a féllepcsőpotenciálok csaknem azonosak a GTC-ével.



A továbbiakban  $pH$  7,5-ön készítettünk felvételt, amikor már az elszappanosodás nem zavar. A kapott görbéket a 8. ábra mutatja. Látjuk ebből, hogy  $8 \cdot 10^{-4}$  M koncentrációban már észrevehetően fellép az anomália: a lépcsőmagasság csökken. Ugyanez a jelenség a TTC-nél kb.  $10^{-4}$  M koncentrációnál lépett fel [2], a GTC-Ac tehát valamivel jobban oldódik.

#### Az eredmények értékelése

A kísérleti eredményekből lezűrhető legfontosabb következtetés, hogy mind a GTC, mind pedig acetátja esetében az I. és II. lépés nem válik el egymástól; a  $pH$ -val csak a kétféle irányú reakciónak a redukcióban való részvételi aránya tolódik el.



8. ábra

GTC-Ac polarogramja,  $pH = 7.5$  mellett felvéve a koncentrációt és galvanométer-érzékenységet úgy változtatva, hogy kb. egyenlő magas lépcsőket kapjunk

Ez a körülmény, kapcsolódva még a GF relative nagyobb oldhatóságával, maga után vonja, hogy redukáló hatásra csak erősen lúgos közegben pirosodik meg. E téren párhuzamot vonva a TTC-vel a következőket mondhatjuk:

1. TTC esetében lúgos közegben a két redukációs lépés teljesen elválik és ezért megfelelő redukációs hatásra az egész jelenlevő TTC formazánna alakulhat. GTC és GTC-acetát esetében viszont bármilyen kísérleti feltételt is választunk, a reakció egy része nem formazánképződéshez vezet, hanem dihidrotetrazolium-származék is keletkezik.

2. TTC esetében a formazán oldhatatlansága folytán még akkor is lehetséges a teljes átalakulás formazánna, ha a két lépés egybefolyik. A kiváló formazán pótlására, az egyensúly helyreállítására újabb és újabb formazán képződik és így végeredményben a  $TTC \rightleftharpoons$  formazán reakció a felső nyíl értelmében kvantitatíve lejátszódik. A GTC és GTC-Ac esetében viszont a redukciónál keletkezett formazán igen kis koncentráció mellett oldatban marad és az egyensúly hamarosan beáll. A pirosodás mértékét, vagyis a keletkező formazán mennyiségét így végeredményben kétféle reakció „részvételi aránya” szabja meg.

3. A TTC-nála pozitívabb redox normálpotenciálú anyagok is redukálni képesek, a GTC-t nem. Ennek oka az, hogy a TTC az oldatban mindig egyedül, formazánja nélkül van jelen és redoxpotenciálja így sokkal pozitívabb, mint a redox normálpotenciálja. Ez utóbbi, mint a Nernst-képletből ismeretes, az oxidált és redukált alak (jelen esetben a TTC és F) 1 : 1 arányú elegyének redoxpotenciálja. A  $TTC \rightleftharpoons F$  rendszer redox normálpotenciálja, mint azt előző közleményünkben



megállapítottuk,  $p_H$  8-nál  $-0,4$  V normál kalomelelektrodra vonatkoztatva. Ez  $TTC:F = 1:1$  arányra vonatkozik. Ha viszont ez az arány pl.  $10^4:1$ , akkor az ilyen rendszer redoxpotenciálja már  $120$  mV-al pozitívabb, tehát  $-0,28$  V. A GTC-nél viszont ez nem következhet be, mert a keletkező formazán oldatban marad és az egyensúly hamarosan beáll a redukálóhatásnak (pl. biológiai anyag) megfelelő redoxpotenciál által megszabott  $GTC:GF$  aránynál.

### Összefoglalás

Polarográffal megvizsgáltuk a galaktodifeniltetrazoliumklorid és acetátja, továbbá a megfelelő formazán redukciós reakciójának mechanizmusát, valamint a redoxpotenciál  $/p_H$  összefüggést. Megállapítást nyert, hogy a GTC I. és II. redukciós lépése parallel játszódik le, a  $p_H$ -val csak a kétirányú reakció részvételi aránya változik meg. Savas közegben dihidrotetrazolium-származékon, lúgosban formazánon keresztül vezet a reakció. Bár a polarogramok nem nyújtanak rá elég támpontot, de különböző elméleti megfontolások és tapasztalati tények alapján igen valószínű, hogy a GTC esetében is keresztezi egymást az I. és II. lépés  $E/p_H$  görbéje a TTC-hez hasonlóan.

Megállapítást nyert továbbá, hogy a megvizsgált három anyag redoxpotenciálja egymáshoz és a TTC-hez is közel esik, továbbá, hogy az I. lépés  $E/p_H$  függvénye lúgos közegben lényegesen eltér a TTC-étől; ez utóbbi redoxpotenciálja lúgos közegben független a  $p_H$ -tól, a GTC-é viszont függ. Ez az oka annak, hogy az I. és II. lépés ennél együttmarad, a TTC-nél elválík.

Végül következtetéseket vontunk le a GTC és a GTC-Ac redoxindikátorként való használhatóságára.

Érkezett : 1955. március 1.

### Irodalom

- [1] Britton, H. T. S. & Robinson R. A. : J. Chem. Soc. London. **133**. 458. 1931.
- [2] Jámbor, B. : Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **4**. 55. 1954.
- [3] Petnelly, F. & Meixner, M. : Ber. **86**. 1255, 1953.
- [4] Zemplén, G., Mester, L. & Eckhart, E. : Ber. **86**. 472. 1953.
- [5] Zemplén, G., Mester, L., Messmer, A. & Eckhart, E. : M. Kém. F. **59**. 210. 1953.
- [6] Zemplén, G., Mester, L. & Móczár, E. : MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl. **4**. 191. 1954.

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАЗОЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САХАРА И ФОРМАЗАНОВ САХАРА

Б. Ямбор и Л. Мештер

Кафедра физиологии растений Университета им. Л. Этвеша, Будапешт (Венгрия)

#### Резюме

При помощи полярографа авторы изучали механизм реакции восстановления галактодифенилтетразолий-хлорида (ГТХ), его ацетата (ГТХ-Ац) и соответствующего формазана, а также величину окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от изменения  $p_H$ . Установили, что I и II ступени восстановления ГТХ протекают параллельно, и по мере изменения  $p_H$  изменяется только соотношение участия в реакции этих ступеней. В кислой среде превалирует восстановление 1. и 2. азота, в щелочной же среде — восстановление 2. и 3. азота. Хотя полученные полярограммы и не дают достаточного основания для заключения, что и в случае ГТХ пересекаются кривые  $E/p_H$  I и II ступеней, подобно к ГТХ, однако это кажется очень вероятным на основании различных теоретических рассуждений и эмпирических фактов.



Далее авторы установили, что окислительно-восстановительный потенциал 3-х проверенных веществ очень близок друг к другу и к таковому у ТТХ. Функция  $E/pH$  ступени в щелочной среде существенно отличается от таковой у ТТХ. Окислительно-восстановительный потенциал ТТХ в щелочной среде не зависит от  $pH$ , а у ГТХ зависит. Это является причиной того, что у ГТХ I и II ступени проходят одновременно, а у ТТХ расчлененно.

Вконец авторы делают заключение на счет применимости ГТХ и ГТХ-Ац в качестве окислительно-восстановительного индикатора.

Рисунок 1.:  $2 \cdot 10^{-4}M$  ГТХ при различной величине  $pH$ .

Рисунок 2.: Окислительно-восстановительный потенциал исследуемых производных сахара в зависимости от  $pH$  (отнесен к нормальному каломелевому электроду).

Рисунок 3.: Полярограмма ГТХ и ГТХ-Ац при  $pH = 10,8$ . Концентрацию и чувствительность гальванометра изменяли таким образом, чтобы получить ступени примерно одинаковой высоты.

Рисунок 4.:  $2 \cdot 10^{-4}M$  ГФ при различной величине  $pH$ .

Рисунок 5.: Экстинкция  $10^{-4}M$  ГФ в 1 см-ой кювете, в нейтральной и щелочной среде, при различной длине волн.

Рисунок 6.: Экстинкция  $10^{-4}M$  ГФ в зависимости от  $pH$  при длине волны в 500  $m\mu$ .

Рисунок 7.:  $2 \cdot 10^{-4}M$  ГТХ-Ац при различной величине  $pH$ .

Рисунок 8.: Полярограмма ГТХ-Ац при  $pH = 7,5$ . Концентрацию и чувствительность гальванометра изменяли таким образом, чтобы получить ступени примерно одинаковой высоты.

## Polarographische Untersuchung von Zuckertetrazolium-Derivaten und Zuckerformazanen

B. JÁMBOR und L. MESTER

Pflanzenphysiologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest (Ungarn)

### Zusammenfassung

Es wurde der Mechanismus der Reduktionsreaktion bei Galaktodiphenyltetrazoliumchlorid und dessen Azetat, sowie des entsprechenden Formazans, einer polarographischen Untersuchung unterzogen. Es konnte festgestellt werden, dass Reduktionsphasen I. und II. bei GTC parallel verlaufen und dass bei wechselnden  $pH$ -Werten bloss das Verhältnis dieser Realisationswege zu einander beeinträchtigt. In saurer Lösung überwiegt die Reduktion der N-Atome 1. und 2., in alkalischer die der 2. und 3. Stelle. Obwohl die Polarogramme dies nicht hinlänglich belegen, weisen sowohl gewisse theoretische Erwägungen als verschiedene praktische Ergebnisse darauf, das auch bei GTC die  $E/pH$ -Kurven der I. und der II. Stufe — wie dies bei TTC der Fall ist — einander kreuzend verlaufen.

Es konnte zudem festgestellt werden, dass die Reduktionspotentiale der drei untersuchten Substanzen einander sowie auch dem des TTC nahe fallen, und sodann, dass die  $E/pH$ -Kurve der I. Phase in alkalischen Medien von der des TTC wesentlich abweicht. Das Redoxpotential des TTC in alkalischen Medien ist vom  $pH$ -Wert unabhängig, wogegen das des GTC vom  $pH$ -Wert abhängig ist. Dies ist der Grund dessen, dass die I. und II. Phasenstufe bei GTC zusammen, bei TTC hingegen abweichend verläuft.

Es werden endlich betreffs der Verwendbarkeit des GTC und GTC-Ac als Redoxindikatoren Folgerungen gezogen.

Abb. 1.: Polarogramm des GTC (Konzentration:  $2 \cdot 10^{-4}M$ ) bei verschiedenen  $pH$ -Werten.

Abb. 2.: Reduktionspotentiale der untersuchten Zuckerderivate auf Normal-Kalomel-elektrode bezogen, als Funktion der  $pH$ -Werte.

Abb. 3.: Polarogramme des GTC und des GTC-Ac bei  $pH = 10,8$ . Konzentration und Galvanometer-Empfindlichkeit wurden eingestellt, um annähernd gleich hohe Stufen zu erlangen.

Abb. 4.: Polarogramm des GF (Konzentration:  $2 \cdot 10^{-4}M$ ) bei verschiedenen  $pH$ -Werten.

Abb. 5.: Extinktion des GF (Konzentration:  $10^{-4}M$ ) in 1 cm Cuvette, in neutralem und alkalischen Medium, bei verschiedenen Wellenlängen.

Abb. 6.: Extinktion des GF (Konzentration:  $10^{-4}M$ ) als Funktion der  $pH$ -Werte, bei Wellenlänge von 500  $m\mu$ .

Abb. 7.: Polarogramm des GTC-Ac (Konzentration:  $2 \cdot 10^{-4}M$ ) bei verschiedenen  $pH$ -Werten.

Abb. 8.: Polarogramm des GTC-Ac bei  $pH = 7,5$ . Konzentration und Galvanometer-Empfindlichkeit wurden eingestellt, um annähernd gleich hohe Stufen zu erlangen.